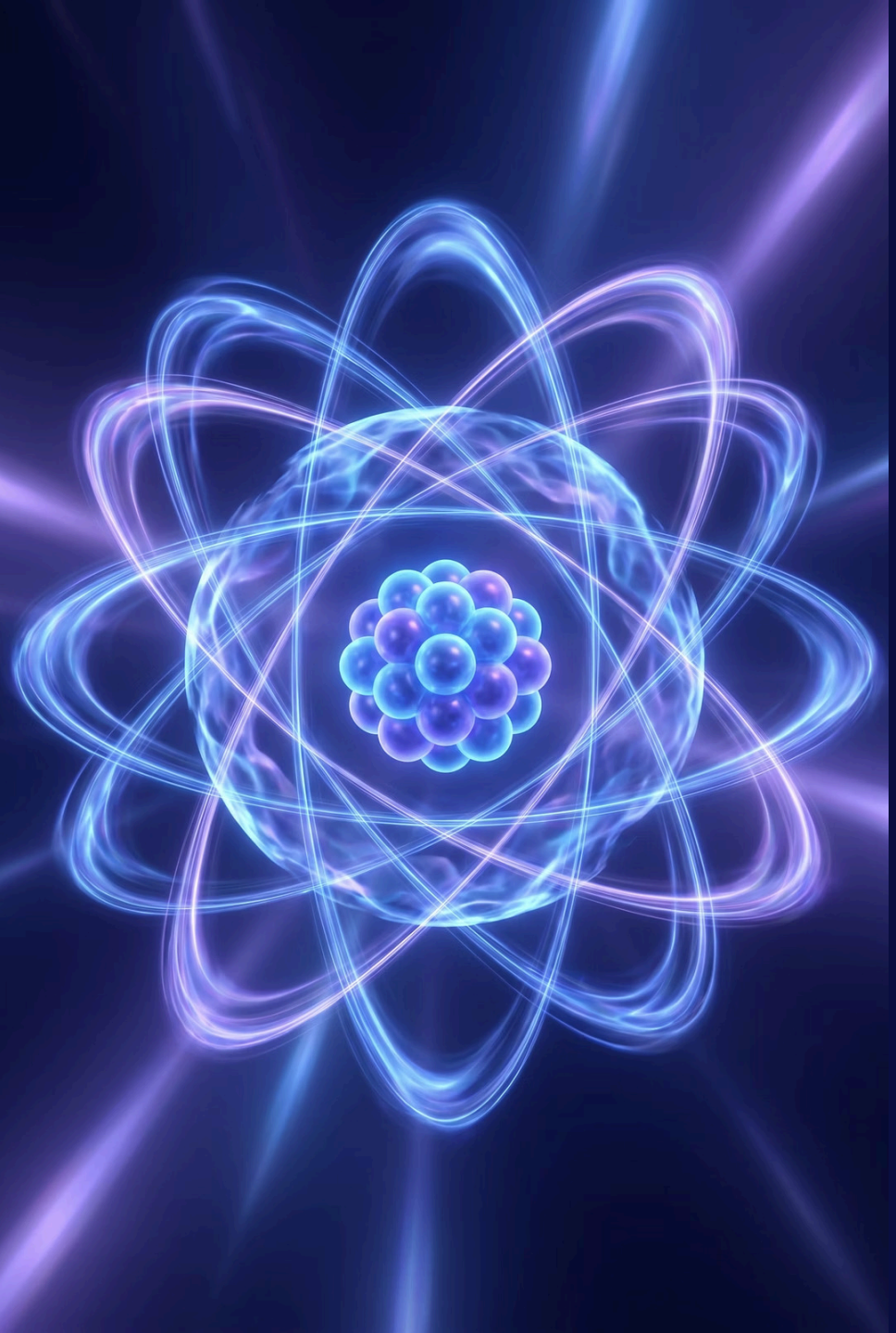


Elektronegatiflik: Tanımlar, Hibritleşme ile İlişkisi ve Molekül Oluşumundaki Değişimi

Ders Sunumu

Teradigma

Elektronegatiflik Nedir?

Bir atomun, molekül içinde paylaşılan elektron çiftini kendisine doğru çekme gücüdür.

Tarihsel Köken

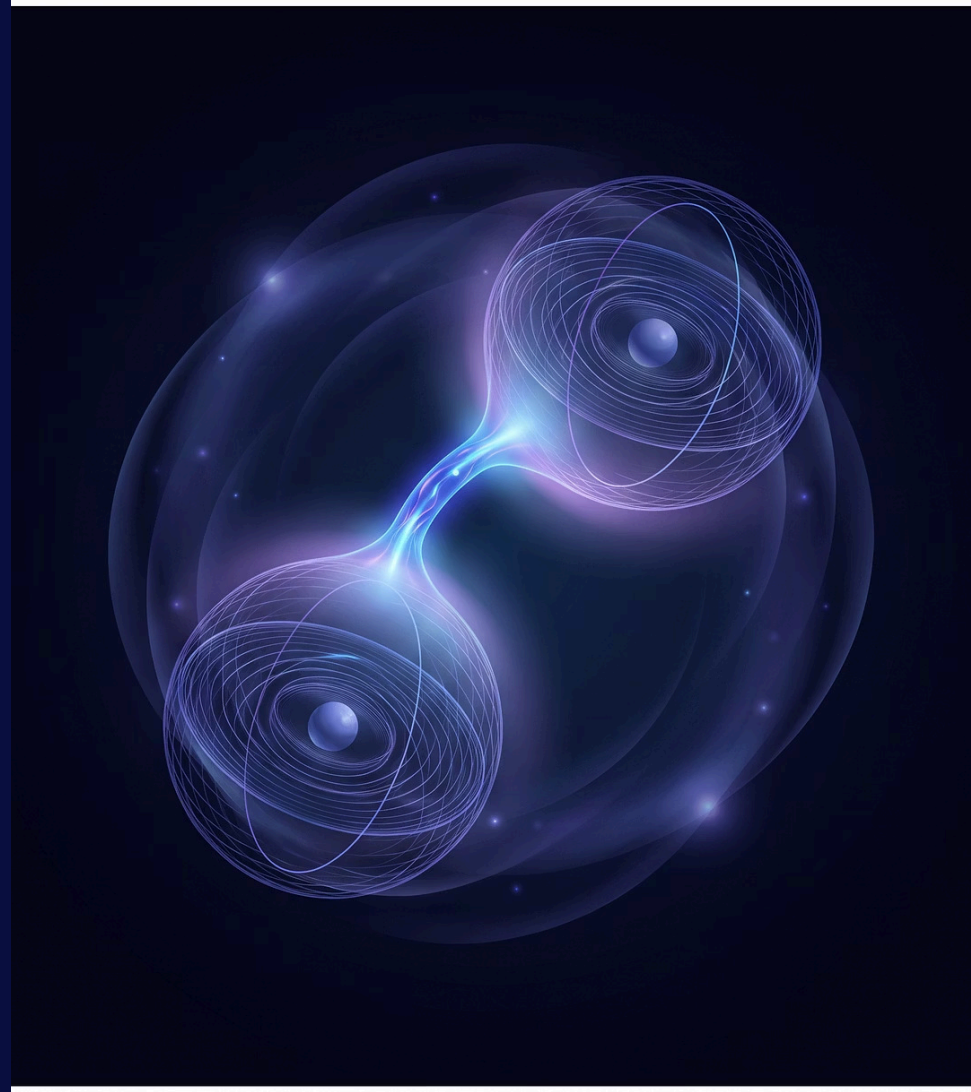
1932'de Linus Pauling tarafından modern kimyasal tanımıyla ortaya konulmuştur.

Temel Araç

Bağ polaritesi, bağ enerjisi, dipol momentleri ve moleküllerin elektronik yapısının anlaşılmasında temel bir araç olarak işlev görür.

Tahmin Gücü

Bağ uzunluklarının, bağ ayrışma enerjilerinin ve dipol momentlerinin tahmin edilmesinde kullanılır.



Temel Soru: Statik mi, Dinamik mi?

Bir atomun elektronegatifliği sabit bir özellik midir, yoksa moleküler ortama göre değişen bir parametre mi?

Tartışma Zemini

Bu soru, "elektronegatiflik dengelenmesi" kavramı etrafında on yıllardır tartışılmaktadır.

Modern Bulgular

Modern araştırmalar, elektronegatifliğin bağlanma durumuna göre sistematik olarak değiştiğini ortaya koymuştur.

Ölçek Etkisi

Ölçek seçimi de bu soruya verilen yanıtı doğrudan etkiler.

Elektronegatiflik Ölçekleri: İki Kategori

Literatürdeki ölçekler temelde iki gruba ayrılır:

İzole Atom Temelli Ölçekler

Spektroskopik özellikler kullanılır.

- Mulliken ölçeği
- Allen ölçeği

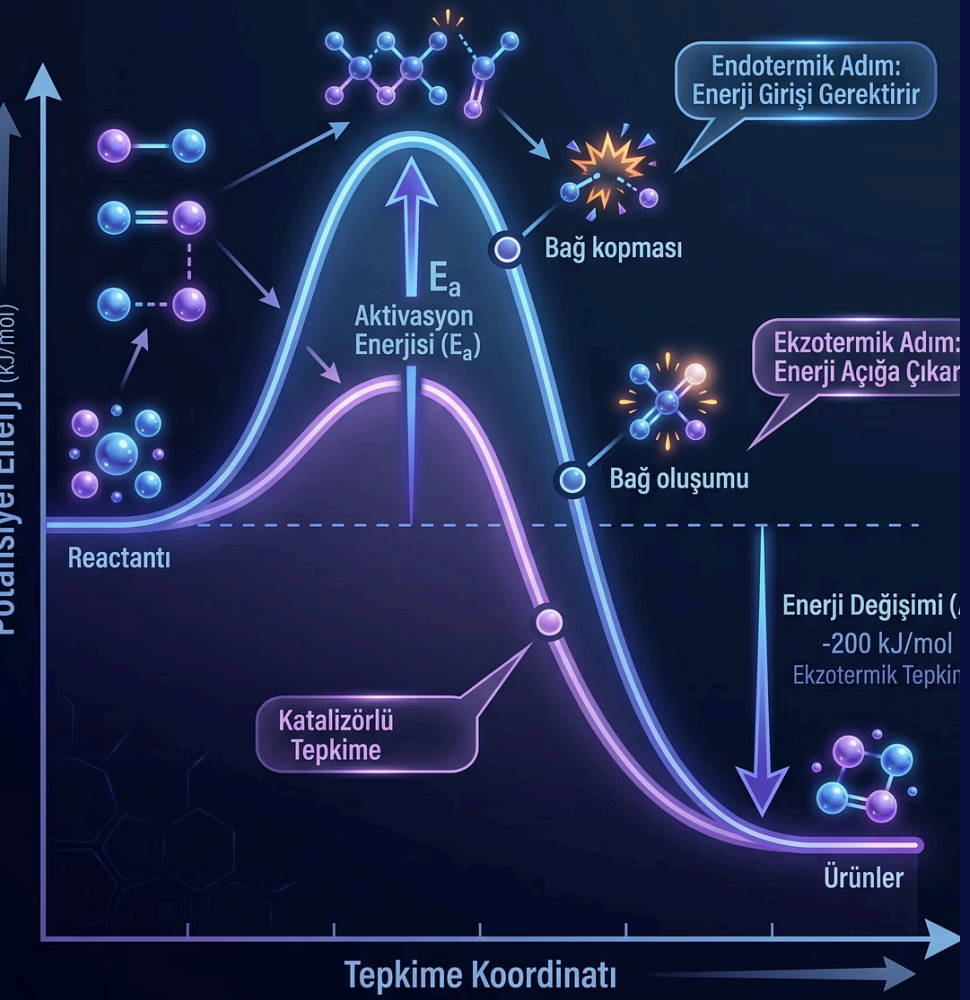
İzole atomun iyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisi gibi spektroskopik büyüklükler temel alınır.

Bağlı Atom Temelli Ölçekler

Termodinamik özellikler kullanılır.

- Pauling ölçeği
- Walsh ölçeği

Bağ entalpileri ve termodinamik büyüklükler temel alınır.



Pauling Ölçeği

Tarihsel olarak en yaygın kullanılan ölçektir.

1 İyonik Karakter

Heteroatomik AB bağındaki enerji fazlalığı, bağın iyonik karakterinden kaynaklanır.

2 Formül

Elektronegatiflik farkı: $|\chi A - \chi B| = 0.102 \times \sqrt{\Delta}$; burada $\Delta = E(A\text{-}B) - \sqrt{(E(A\text{-}A) \times E(B\text{-}B))}$, enerji kJ/mol cinsindendir.

3 Referans Noktası

Referans noktası olarak Flor 3.98 değeri atanmıştır; ölçek 0.7 (sezyum) ile 3.98 (flor) arasında uzanır.

Pauling Ölçeğinin Sınırlamaları

Tek Bağ Kısıtı

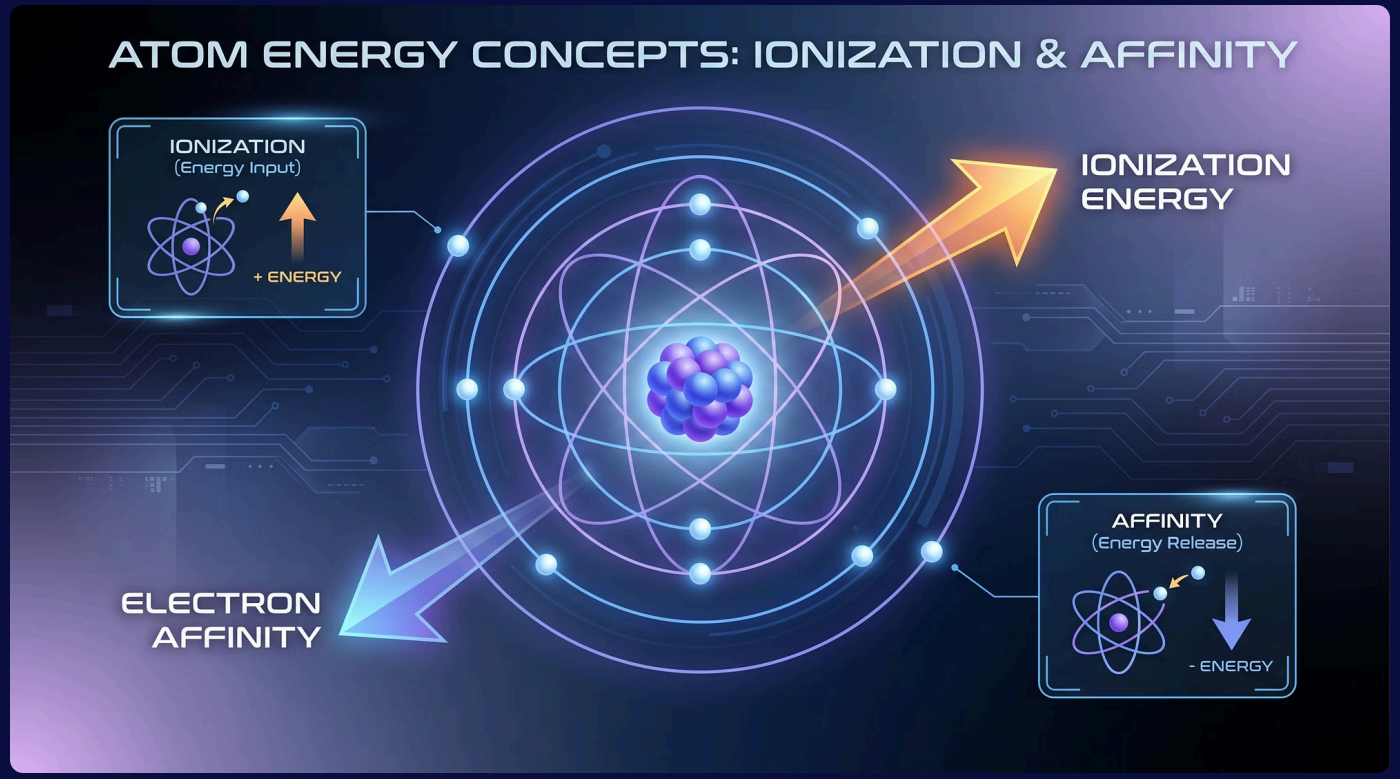
Yalnızca tek bağlar için geçerlidir; çoklu bağlara doğrudan uygulanamaz.

Veri Gereksinimi

Güvenilir bağ entalpisi verilerine ihtiyaç duyar.

Göz Ardı Edilen Faktörler

Atomun hibritleşme halini ve oksidasyonunu göz ardı eder.



Mulliken Ölçeği

Robert Mulliken, elektronegatifliği izole atomun iyonlaşma enerjisi (I) ve elektron ilgisinin (A) aritmetik ortalaması olarak tanımlamıştır:

$$\chi M = (I + A) / 2$$

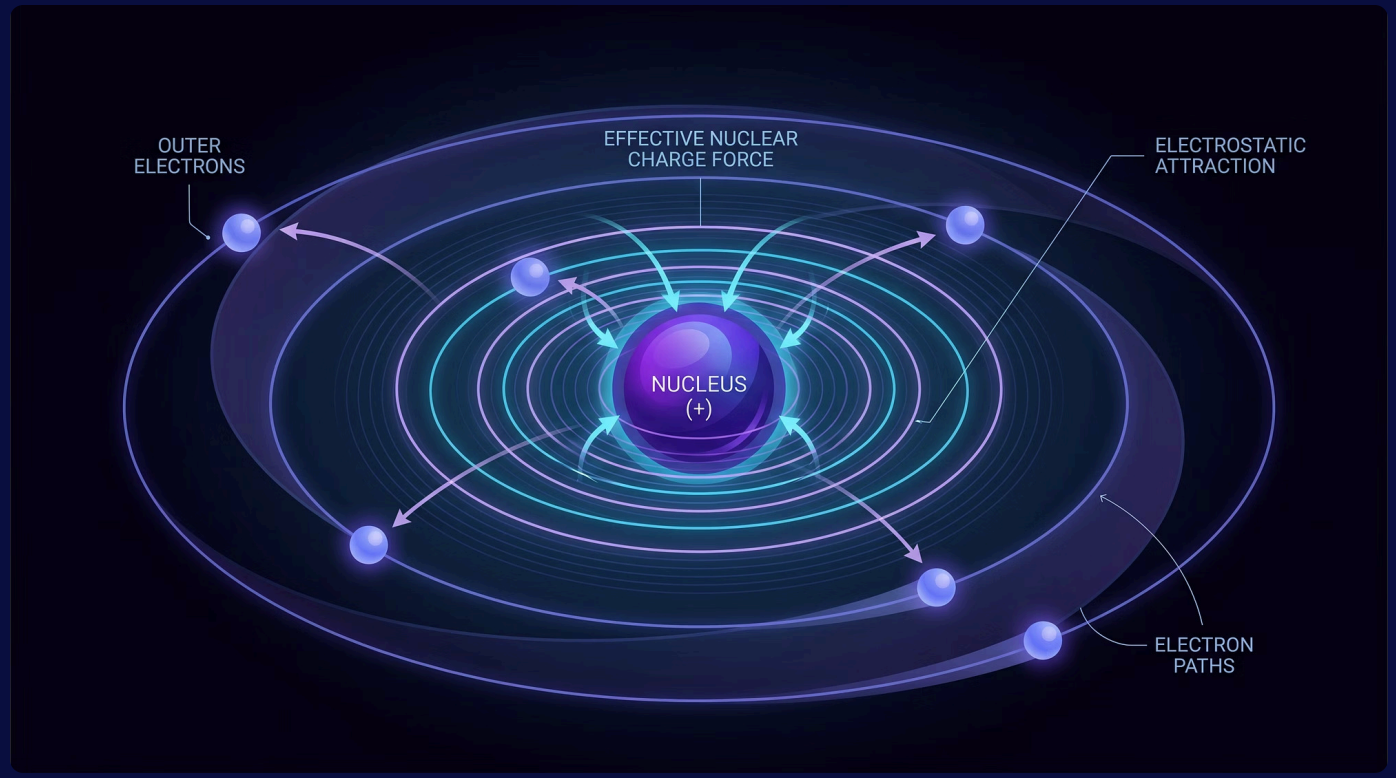
- Pauling ölçeğine dönüşüm: $\chi P = 0.168 \times \chi M$
- Keyfi referans noktasına bağlı olmadığı için "mutlak elektronegatiflik" olarak adlandırılır
- Güvenilir elektron ilgisi verisi gerektirmesi ve hibritleşmeyi dikkate almaması temel sınırlamalarıdır

Allred-Rochow Ölçeği

Elektronegatiflik, efektif nükleer yük (Zeff) ve kovalent yarıçap (r) temelinde tanımlanmıştır:

$\chi AR = Zeff / r^2$

- Elektronegatifliği çekirdek ile dış kabuk elektronları arasındaki elektrostatik çekim kuvveti olarak değerlendirir
- Bağ kuvvetlerini tahmin etmede özellikle yararlıdır
- Kimyasal özelliklerle yakından ilişkili değerler üretir



Ölçekler Arası Tutarlılık

Farklı fiziksel büyüklüklere dayanan ölçekler, birbirleriyle yüksek korelasyon göstermektedir.

Fiziksel Gerçeklik

Bu tutarlılık, elektronegatifliğin gerçek bir fiziksel büyüklüğü temsil ettiğine işaret eder.

Periyodik Trend

Bir periyot boyunca soldan sağa elektronegatiflik artar; bir grup boyunca yukarıdan aşağıya azalır.

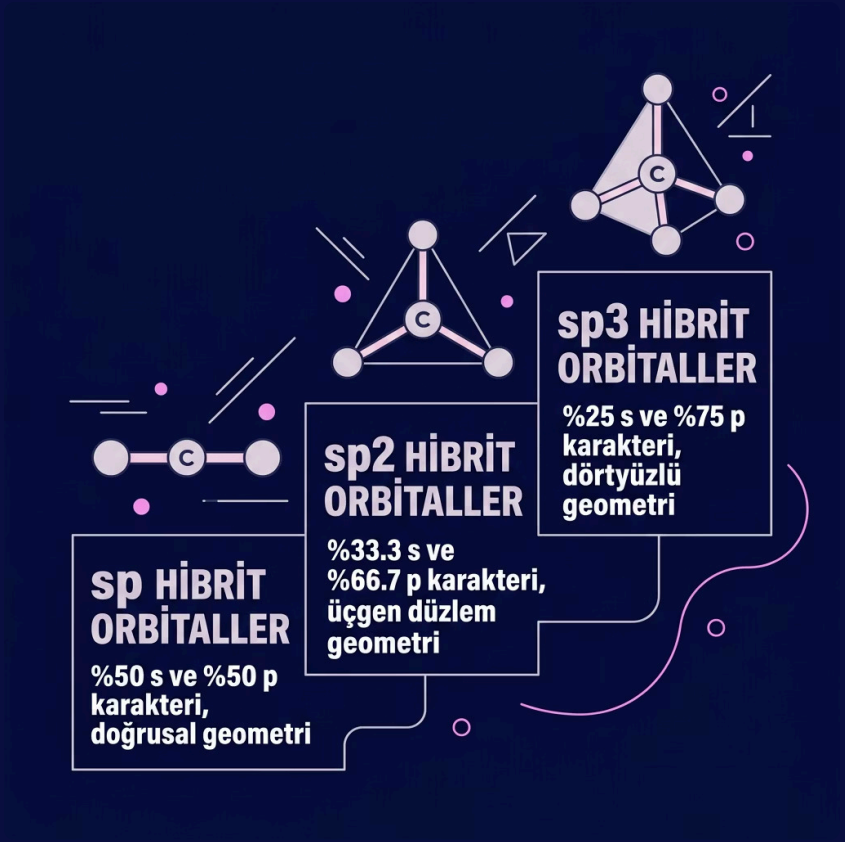
Açıklama

Bu trend, efektif nükleer yükün artması ve atomik yarıçapın küçülmesiyle açıklanır.

Hibritleşme ve s-Orbital Karakteri

s-orbitalleri, p-orbitallerine kıyasla çekirdeğe daha yakındır; bu nedenle daha yüksek elektron yoğunluğu taşıyacak biçimde konumlandırılmıştır.

Karbon için hibrit orbitallerdeki s-karakteri yüzdeleri:



sp

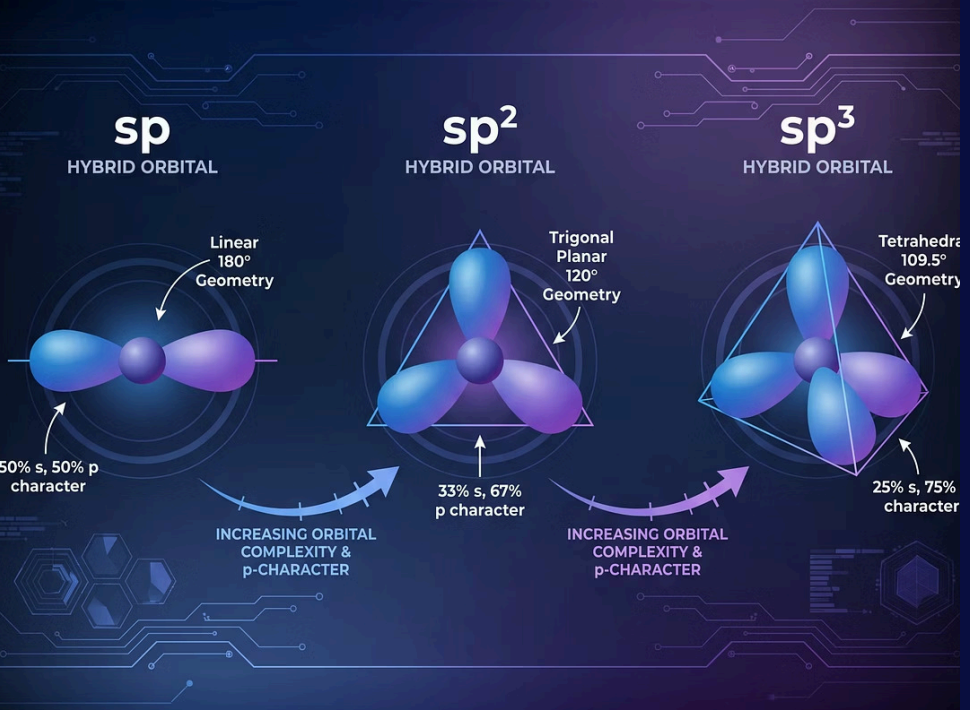
%50 s-karakteri, %50 p-karakteri

sp^2

%33.3 s-karakteri, %66.7 p-karakteri

sp^3

%25 s-karakteri, %75 p-karakteri



Hibritleşmeye Bağlı Elektronegatiflik Sıralaması

s-karakteri arttıkça o orbitalin elektronegatifliği artar; bu ilişki doğrudan bir elektronegatiflik sıralaması üretir:

$$sp > sp^2 > sp^3$$

Sayısal Fark

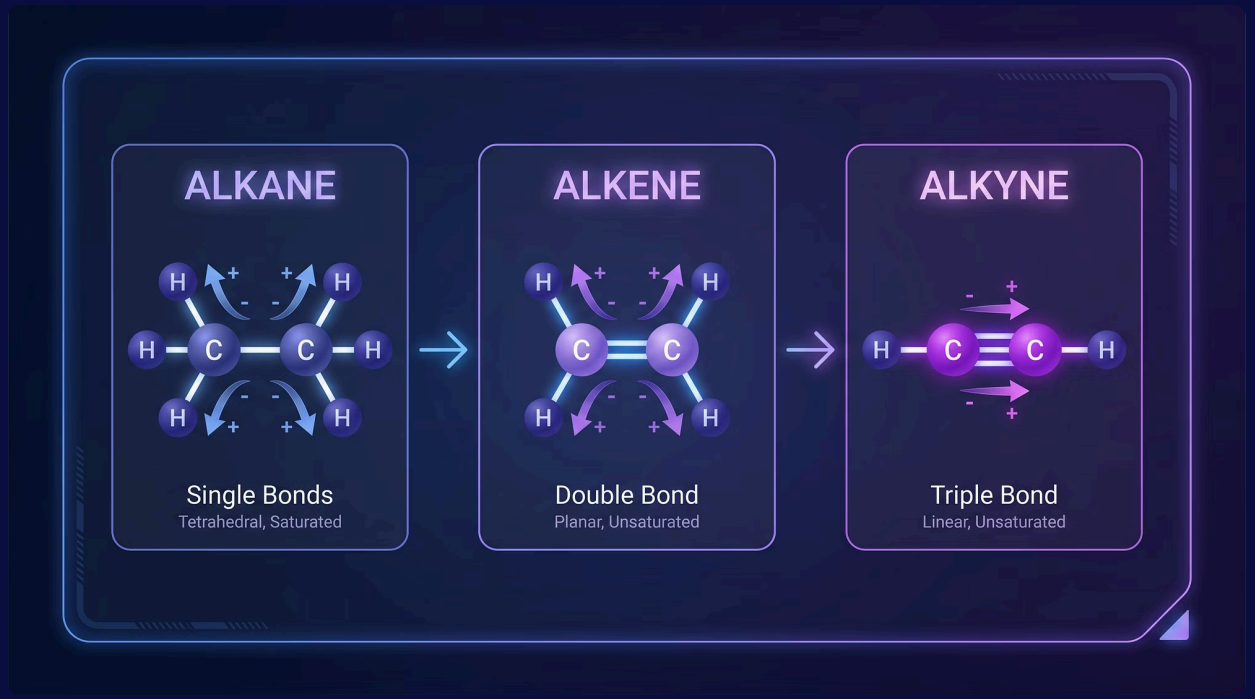
sp^2 hibritleşmeli karbon, sp^3 hibritleşmeli karbondan yaklaşık 0.2 elektronegatiflik birimi daha elektronegatiftir.

Aynı Element, Farklı Değer

Aynı element, yalnızca hibritleşme durumu değiştiğinde farklı efektif elektronegatiflik değerleri gösterir.

Hibritleşmenin Kimyasal Sonuçları: Asitlik

Terminal alkinler (sp), alkenlerden (sp^2) ve alkanlardan (sp^3) daha asidiktir.



1 **Polarizasyon Artışı**

sp hibritleşmeli karbona bağlı C-H, daha elektronegatif bir karbona bağlı olduğu için daha polarize olur.

2 **Kolay Ayrılma**

Polarizasyonun artmasıyla hidrojenin ayrılması kolaylaşır.

3 **Doğrudan Sonuç**

Bu sıralama, hibritleşme kaynaklı elektronegatiflik farklarının doğrudan bir sonucudur.

Hibritleşmenin Kimyasal Sonuçları: Bağ Kuvveti

s-karakterinin artması, elektronegatifliğin yanı sıra bağ kuvvetini de etkiler.

558

kJ/mol

Asetilenin (HC≡CH) C-H bağ ayrışma enerjisi — sp hibritleşmesi

435

kJ/mol

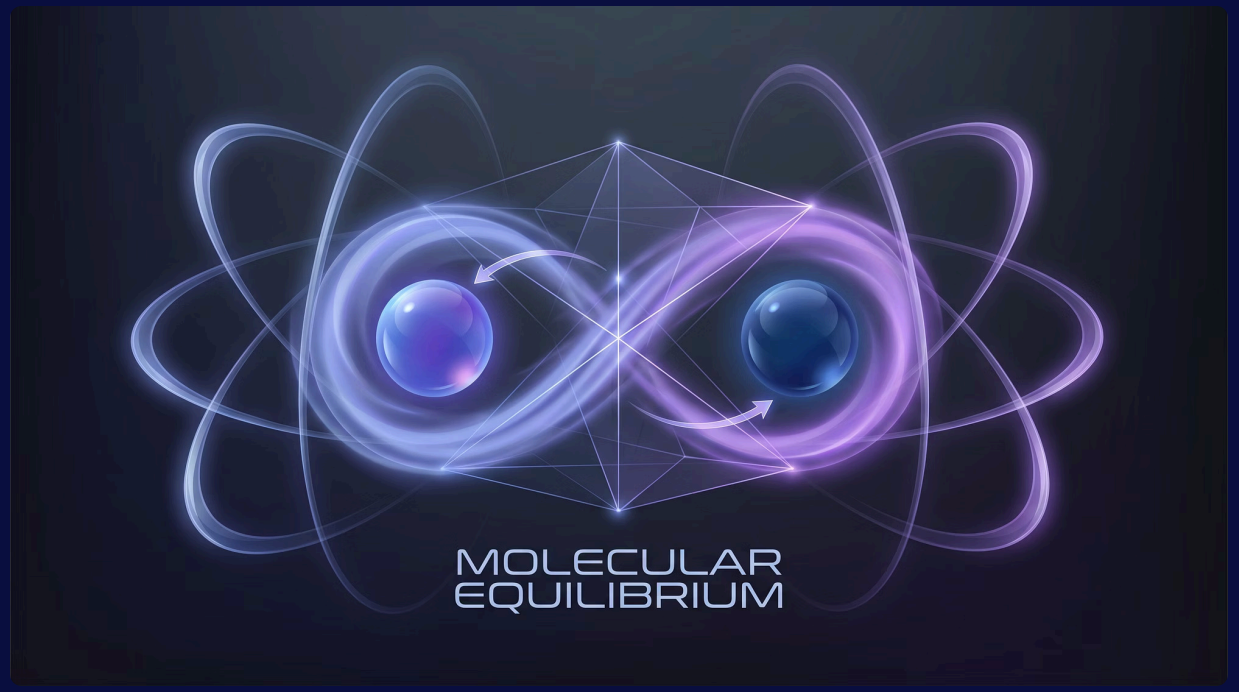
Metanın (CH_4) C-H bağ ayrışma enerjisi — sp^3 hibritleşmesi

Bu fark, kısmen sp hibritleşmesinin yüksek s-karakterinden kaynaklanır.

Geometri ve Hibritleşme

Her hibritleşme durumu, belirli bir bağlanma geometrisi için optimize edilmiş biçimde kurgulanmıştır:

Geometri ve hibritleşme arasındaki bu ilişki, moleküllerin üç boyutlu yapısını ve dolayısıyla kimyasal özelliklerini doğrudan belirler.



Sanderson'un Elektronegatiflik Dengelenmesi Postülası

R.T. Sanderson, molekül içindeki tüm atomların elektronegatifliklerinin izole atom değerlerinin geometrik ortalamasına eşitleneceğini öne sürmüştür:

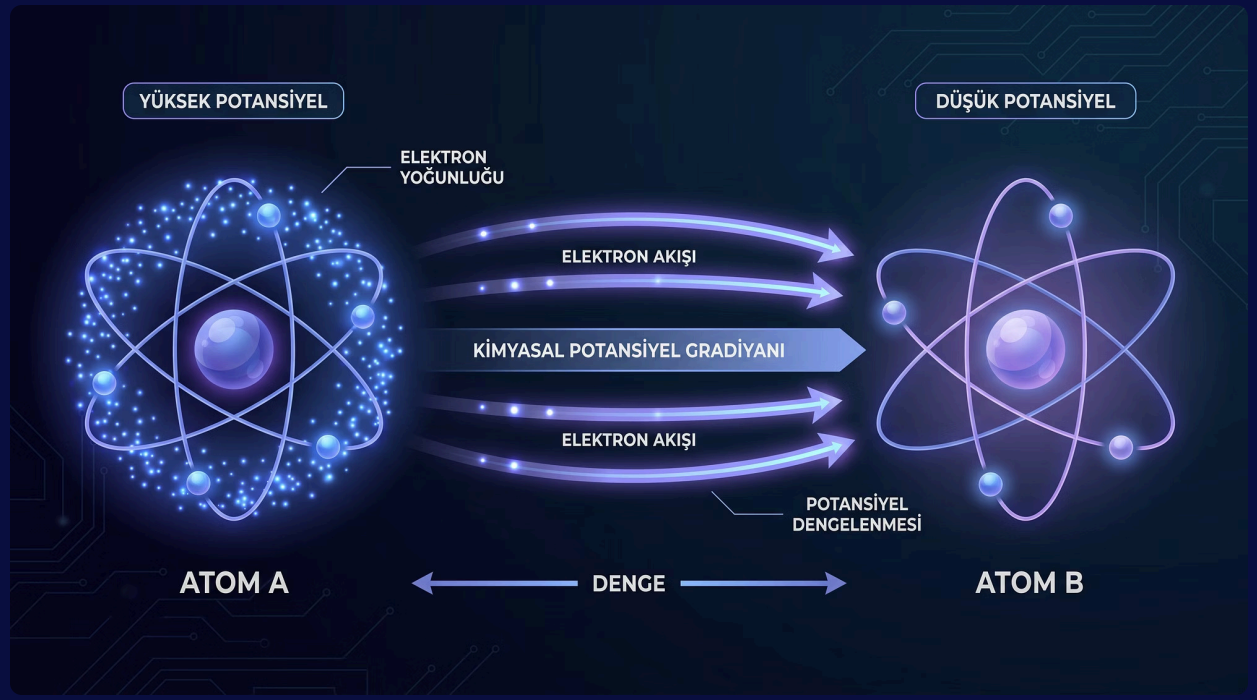
$\chi A(mol) = \chi B(mol) = \sqrt{(\chi A(izo) \times \chi B(izo))}$

- Elektronlar moleküler sistem içinde öyle yeniden dağıtılır ki tüm atomlar aynı efektif elektronegatifliğe ulaşır
- Bu postülat, Parr ve çalışma arkadaşları tarafından yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) çerçevesinde desteklenmiştir

Elektronegatiflik ve Kimyasal Potansiyel

Parr, elektronegatifliği kimyasal potansiyelin (μ) negatifi olarak tanımlamıştır:

$$\chi = -\mu = -(\partial E/\partial N)v$$



Denge Koşulu

Dengede kimyasal potansiyel, sistem genelinde homojen bir değere ulaşır.

Elektron Akışı

Bu eşitlenme, elektronların bir bölgeden diğerine kimyasal potansiyelleri dengeleyecek biçimde aktığını gösterir.

Sanderson Postülasına Yönelik Eleştiriler

Farklılıkların Silinmesi

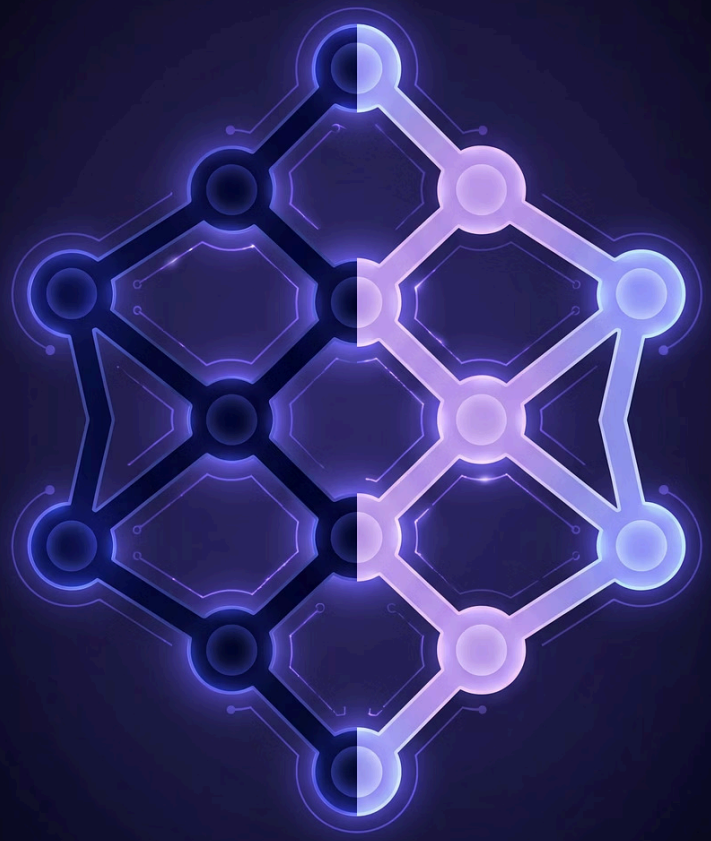
Tam dengeleme, elementler arasındaki doğal farklılıkları ortadan kaldırmaktadır; bu durum atomların özgün yapısını yok eder.

Tanım Kısıtı

Postülat, elektronegatifliğin yalnızca kimyasal potansiyel olarak tanımlanmasını gerektirdiğinden diğer tanımları dışlar.

Modern Bulgular

Modern araştırmalar tam eşitlenme yerine "elektronegatiflik dengelenme" durumunun oluştuğunu göstermektedir; kimyasal potansiyeller eşitlenirken elektronegatiflikler mutlaka eşit olmayabilir.



Molekül Oluşumunda Elektron Akışı: Aşamalar

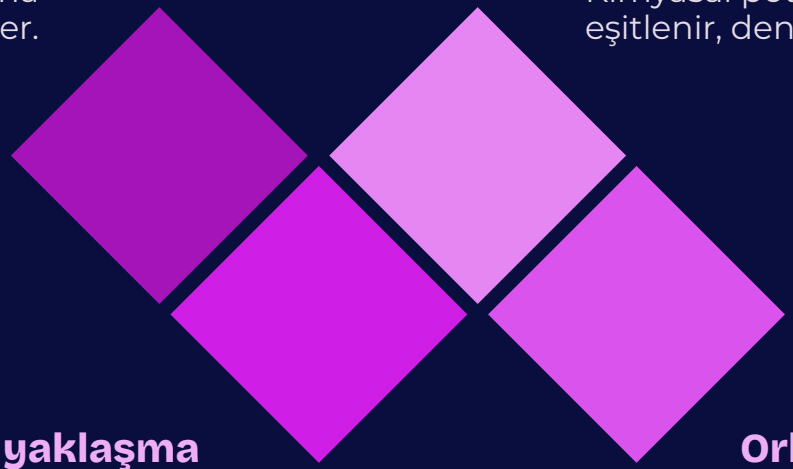
Molekül oluşumu sırasında elektronların yeniden dağılımı belirli bir düzen içinde gerçekleşir:

Elektron yeniden dağılımı

Elektronlar daha elektronegatif tarafa gider.

Dengelenme

Kimyasal potansiyeller eşitlenir, denge kurulur.



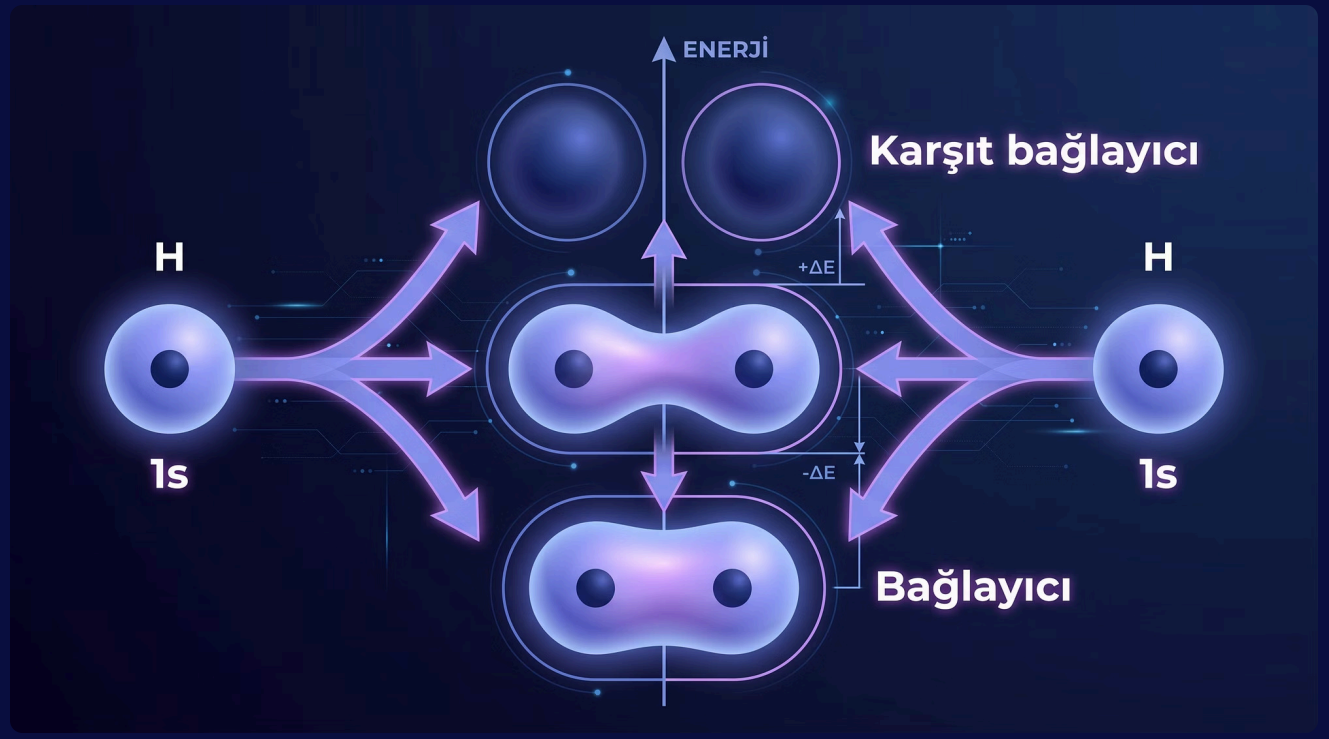
İlk yaklaşma

Elektron bulutları örtüşmeye başlar.

Orbital deformasyonu

Orbitallerin radyal yapısı bağa uyum sağlar.

Bu dört aşamalı süreç, molekül oluşumunun rastgele değil koordineli ve kurallara bağlı bir organizasyonun ürünü olduğunu ortaya koymaktadır.



Moleküler Orbital Teorisi: Homonükleer Moleküller

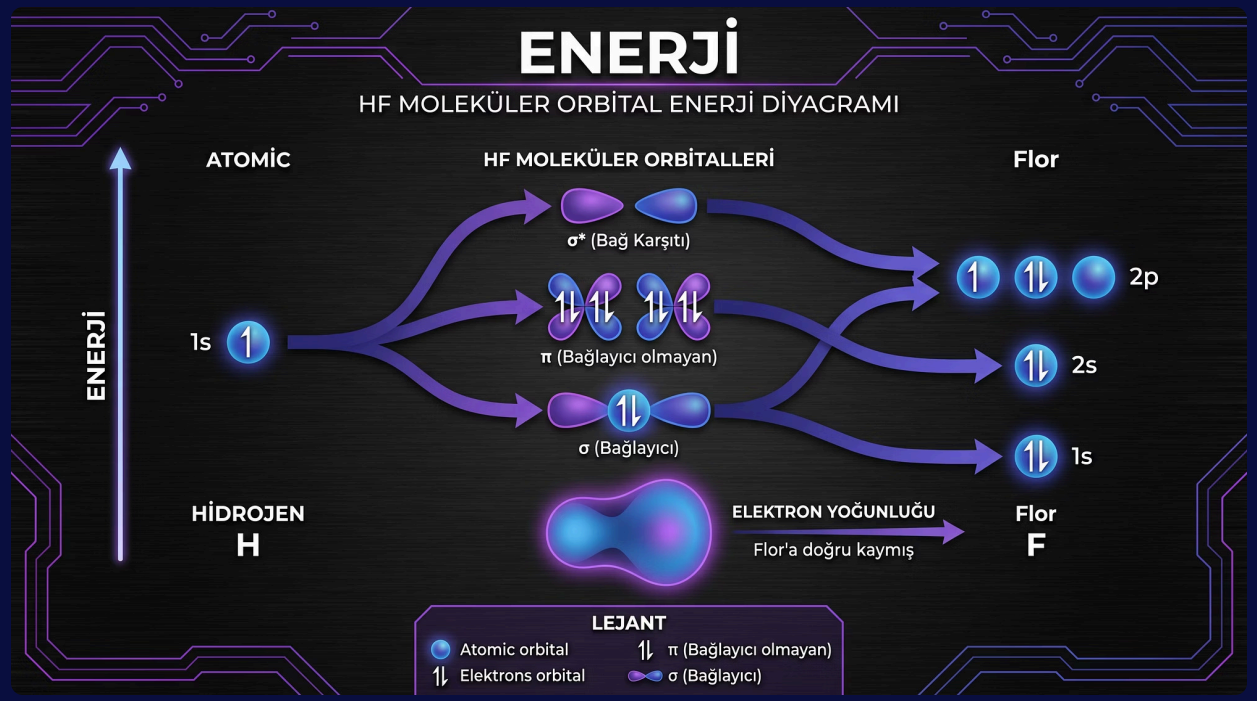
İki özdeş atom bir araya geldiğinde (H_2, N_2, O_2) oluşan moleküler orbitaller simetriktir.

- Bağlayıcı moleküler orbital, atomik orbitallerden daha düşük enerjiye sahiptir
- Karşı-bağlayıcı orbital daha yüksek enerjidedir ve elektronlarla doldurulduğunda bağı zayıflatır
- Elektron yoğunluğu iki atom arasında eşit olarak dağıtılır

Moleküler Orbital Teorisi: Heteronükleer Moleküller

İki farklı atom bir araya geldiğinde (HF, CO, NO) simetri bozulur.

- Daha elektronegatif atomun orbitalleri daha düşük enerjide konumlandırılmıştır
- Oluşan moleküler orbitaller, daha elektronegatif atomun atomik orbitallerine daha yakın enerji düzeylerinde yer alır
- Bağlayıcı moleküler orbitaldeki elektron yoğunluğu, daha elektronegatif atoma daha yakındır; bu durum polar kovalent bağın oluşumunu açıklar



Bağ Karakteri ve Elektronegatiflik Farkı

İki atom arasındaki elektronegatiflik farkı (Δχ), oluşan bağın niteliğini belirler:

Bu sınır değerleri, kimyacıların bağ türünü hızlıca sınıflandırmasına olanak tanıyan pratik bir çerçeve sunar.

In-Situ Elektronegatiflik

Son araştırmalar, bir atomun elektronegatifliğinin moleküler ortamına bağlı olarak değiştiğini ortaya koymuştur.

Bağımlı Değişkenler

In-situ elektronegatiflik; atomun kısmi yüküne, komşu atomlarına ve hibridizasyonuna bağlıdır.

Yük Etkisi

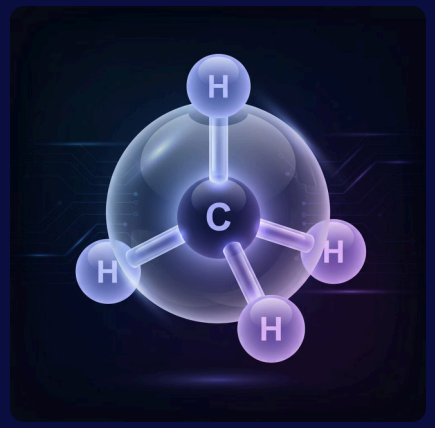
Pozitif yüklü metal atomlarında elektronegatiflik artar; negatif yüklü metal olmayan atomlarda azalır.

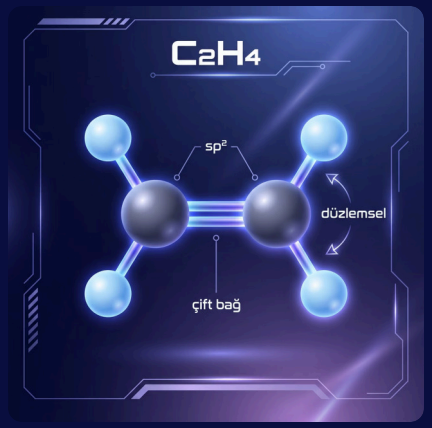
Grup Elektronegatifliği

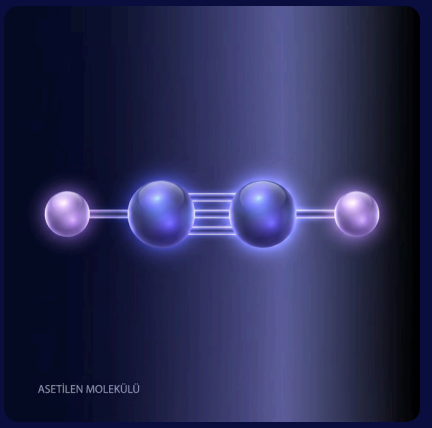
Bu çerçeve, grup elektronegatifliği kavramını da açıklar: örneğin –CF_3 grubunun elektronegatifliği, tek başına bir atomunkinden farklı olabilir.

Elektronegatiflik Dinamik Bir Parametredir

Aynı element, moleküler ortama göre sistematik biçimde farklı elektronegatiflik değerleri gösterir:







CH_4 — sp^3 Karbon

Tetrahedral geometri, %25 s-karakteri, en düşük elektronegatiflik.

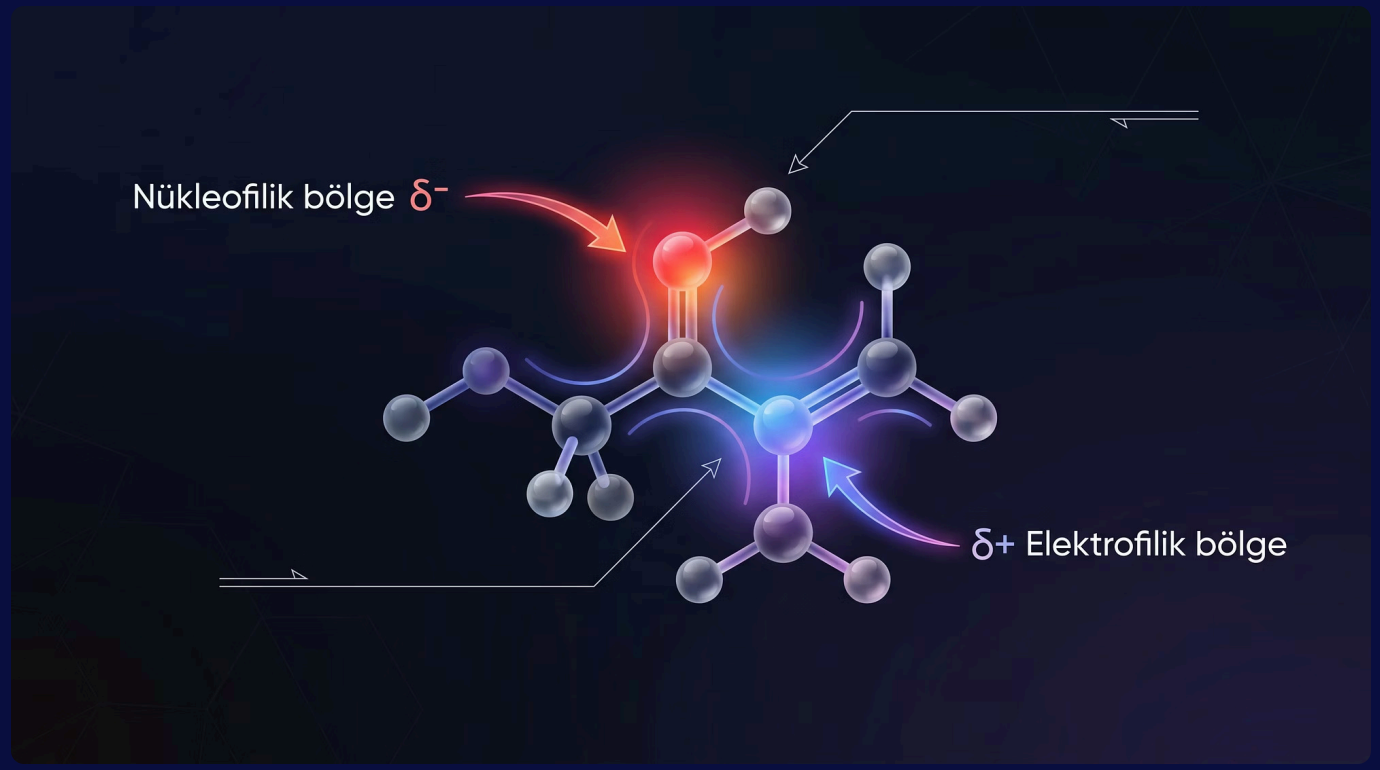
C_2H_4 — sp^2 Karbon

Trigonal düzlemsel geometri, %33.3 s-karakteri, orta elektronegatiflik.

C_2H_2 — sp Karbon

Lineer geometri, %50 s-karakteri, en yüksek elektronegatiflik.

Bu üç karbon atomu izole halde aynı elementin atomlarıdır; ancak moleküler bağlamda her biri farklı efektif elektronegatiflik taşıyacak biçimde konumlandırılmıştır. Parçaları izole ederek sistemi anlamanın sınırları burada açıkça görülmektedir.



Fonksiyonel Bütünlük: Kimyasal Reaktivite

Elektronegatiflik dağılımı, molekülün kimyasal reaktivitesini yönlendirir.

Nükleofilik Saldırı

Kısmi pozitif yüklü bölgeler nükleofilik saldırıya açık olacak biçimde kurgulanmıştır.

Elektrofilik Saldırı

Kısmi negatif yüklü bölgeler elektrofilik saldırıya açık olacak biçimde kurgulanmıştır.

Kimyasal İşlev

Bu reaktivite deseni, molekülün kimyasal işlevini doğrudan belirler.

Fonksiyonel Bütünlük: Biyolojik Moleküler Tanıma

Biyolojik sistemlerde moleküller birbirlerini yüksek özgüllükle tanıyacak biçimde tasarlanmıştır.

Temel Etkileşimler

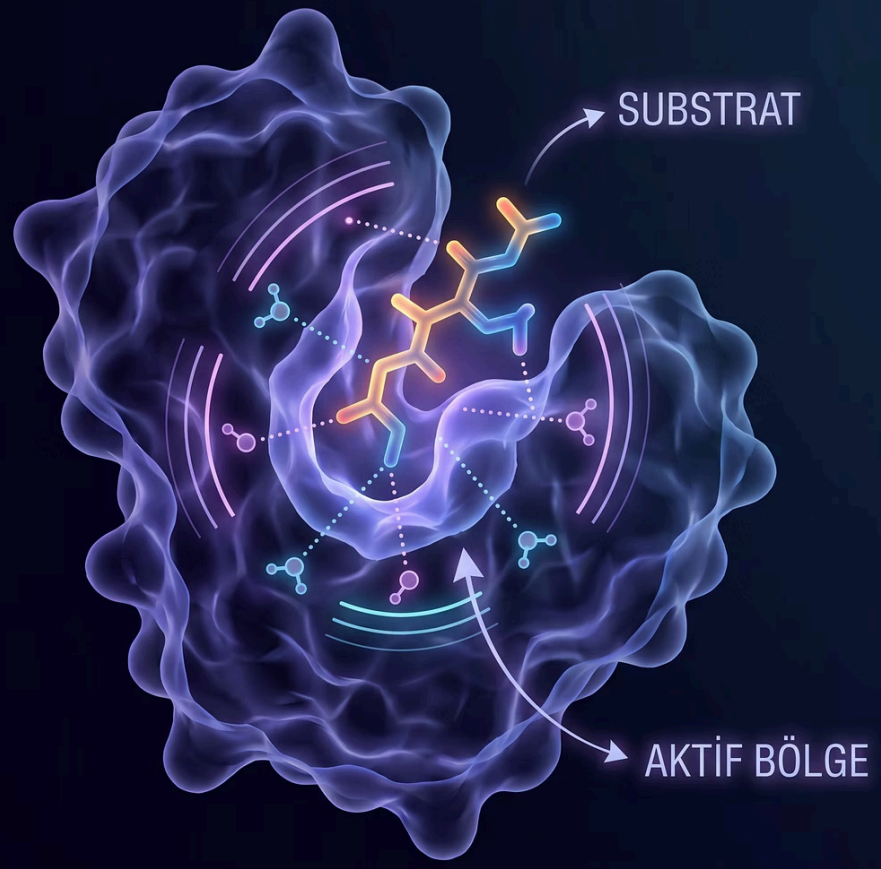
Enzim-substrat etkileşimleri, protein-ligand bağlanmaları ve DNA baz eşleşmeleri büyük ölçüde elektrostatik etkileşimlere dayanır.

Dipol Momentleri

Bu etkileşimler, elektronegatiflik farklarından kaynaklanan dipol momentleri aracılığıyla yürütülür.

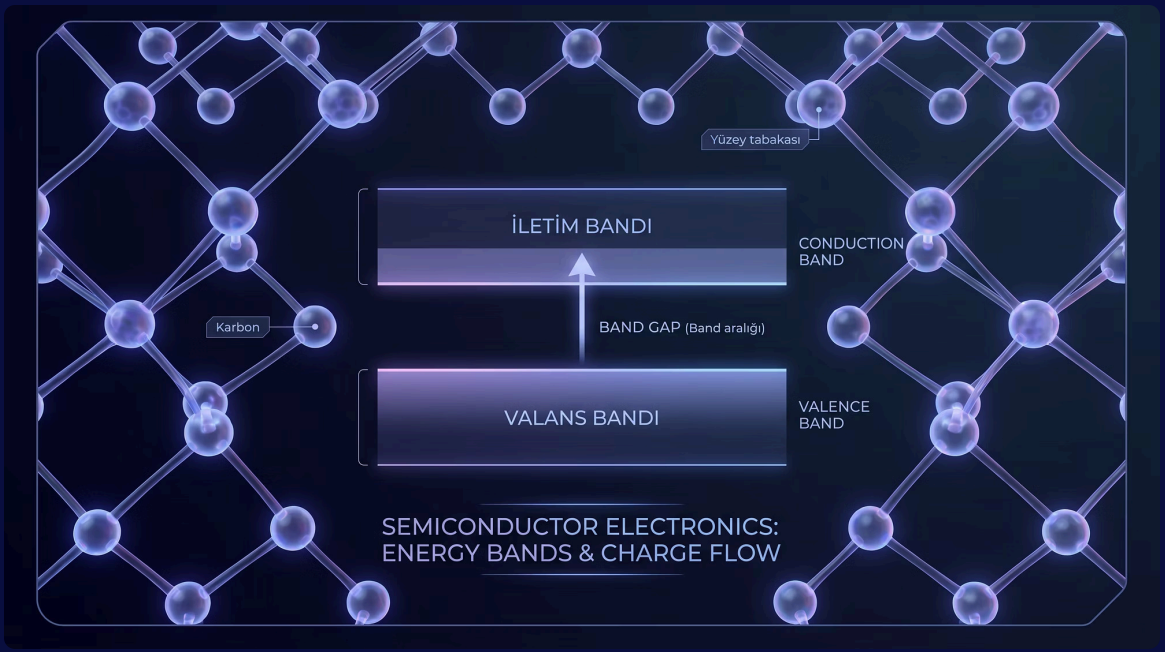
Ön Koşul

Söz konusu biyolojik süreçlerin işleyebilmesi, hassas elektronegatiflik organizasyonunun önceden kurgulanmış olmasını gerektirmektedir.



Fonksiyonel Bütünlük: Malzeme Özellikleri

Katı hal malzemelerinde elektronegatiflik farklılıkları makroskopik özellikleri doğrudan etkiler:



Malzemelerin gözlemlenen makroskopik özellikleri, atomik düzeyde kurgulanmış elektronegatiflik organizasyonunun bir tezahürüdür.

Elektronik Özellikler

Elektronik band yapısı ve iletkenlik, atomik elektronegatiflik farklılıklarından doğrudan etkilenir.

Fiziksel Özellikler

Optik absorpsiyon ve mekanik sertlik de elektronegatiflik organizasyonunun makroskopik tezahürleridir.

Açık Sorular

Elektronegatiflik konusunda araştırmalar devam etmektedir:

1

Sınır Koşullar

Tam dengelenme ile "elektronegatiflik dengelenme" arasındaki sınır koşullar nelerdir?

2

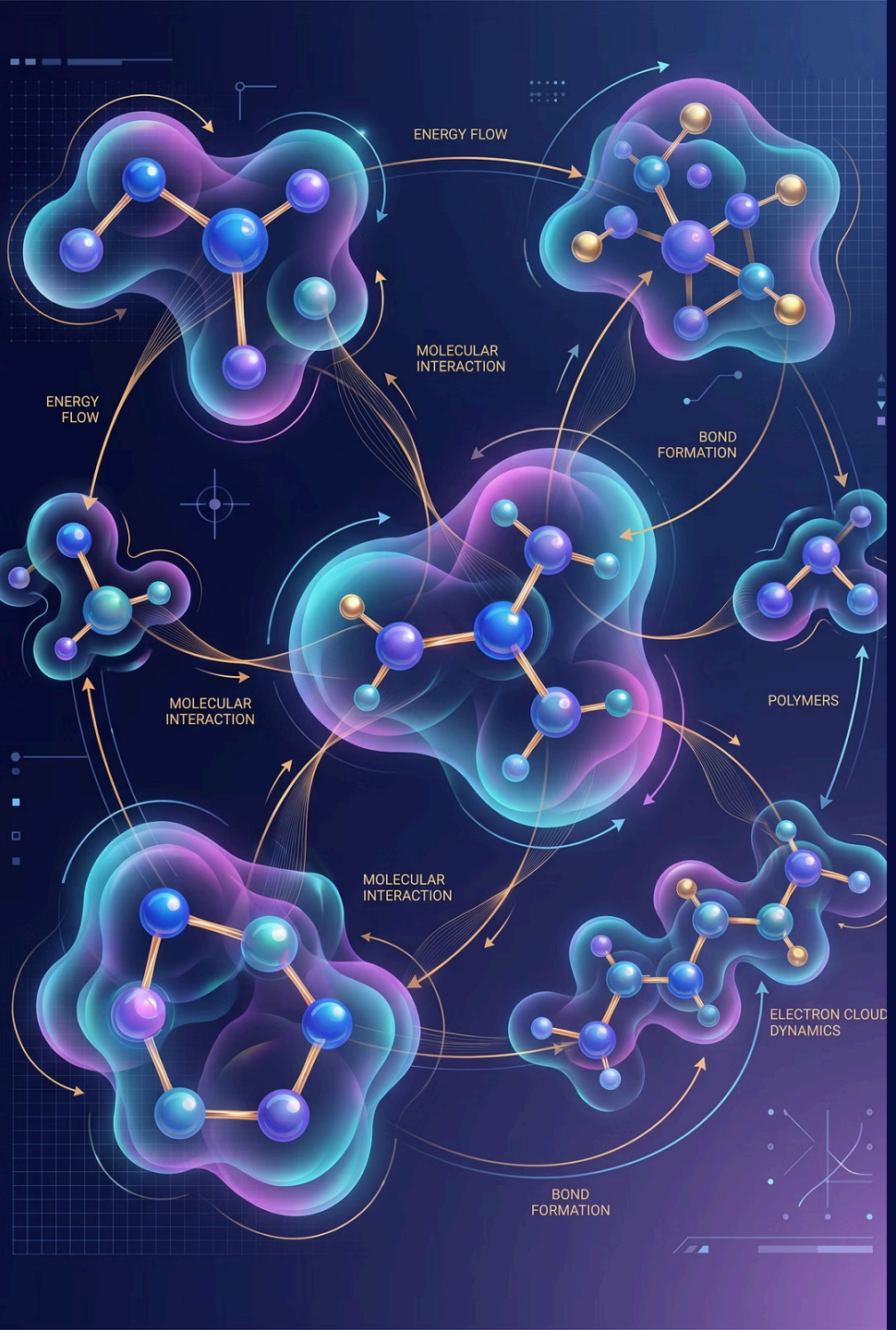
Nanoboyut Etkisi

Nanoboyutlu malzemelerde koordinasyon sayısı azaldıkça elektronegatiflik nasıl değişir?

3

Uyarılmış Haller

Moleküllerin uyarılmış hallerinde elektronegatiflik nasıl yeniden kurgulanır?



Genel Değerlendirme

Elektronegatiflik; tanımı, ölçeği ve moleküler bağlamıyla birlikte değerlendirilmesi gereken dinamik bir parametredir.

Ölçek Tutarlılığı

Pauling, Mulliken ve Allred-Rochow ölçekleri farklı fiziksel büyüklüklere dayanır ancak yüksek korelasyon gösterir.

Hibritleşme Etkisi

Hibritleşme durumu, s-orbital karakteri üzerinden elektronegatifliği sistematik biçimde etkiler: $sp > sp^2 > sp^3$

Koordineli Organizasyon

Molekül oluşumu sırasında elektronlar kimyasal potansiyelleri dengeleyecek biçimde yeniden düzenlenir; bu süreç rastgele değil, koordineli ve belirli kurallara bağlı bir organizasyonun ürünüdür.

Bağlamın Önemi

Bir atomun elektronegatifliğini yalnızca izole halde tanımlamak, moleküler bağlamın ürettiği bilginin büyük bölümünü kaçırmak demektir.